

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-313419

(43)Date of publication of application : 25.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/62

(21)Application number : 2001-111746

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 10.04.2001

(72)Inventor : KANEKIYO KOJI
YAMASHITA MASATAKA
HASHIMOTO TOMOTAKA
WAKIMOTO YUJI

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous secondary battery having a high capacity, capable of preventing a swelling due to generation of gas from occurring, and having excellent low temperature characteristics.

SOLUTION: This non-aqueous secondary battery comprises (A) a positive electrode having a specific surface area of 0.3 m²/g or more and formed of positive electrode active material, (B) a negative electrode formed of negative electrode active material, and (C) non-aqueous electrolyte formed of an electrolyte and a non-aqueous solvent. At least 25 to 4.0 vol.% of ethylene carbonate, 25 to 60 vol.% of ethyl methyl carbonate, and 10 to 40 vol.% of diethyl carbonate in volume ratio are contained as the solvent components of the non-aqueous electrolyte in the non-aqueous secondary battery.

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JIPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (***).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 04/06/06 JST 06/15/2008

Dictionary: Last updated 08/06/2008 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The plus terminal where a specific surface area consists of positive active material more than 0.3m²/g (B) The negative electrode which consists of negative electrode active material (C) An electrolyte and a nonaqueous solvent Are the above the nonaqueous secondary battery which it had, and as a solvent component of nonaqueous electrolyte Three sorts, ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and diethyl carbonate, are included at least. Into the solvent of nonaqueous electrolyte, ethylene carbonate is characterized by containing less than more than 25vol%60vol% and diethyl carbonate for less than more than 25vol%40vol% and ethyl methyl carbonate with the volume ratio not more than more than 10vol% 40vol%.

[Claim 2] The nonaqueous secondary battery according to claim 1 further characterized by containing propylene carbonate with the volume ratio not more than 10vol% in the solvent of nonaqueous electrolyte as a solvent component of nonaqueous electrolyte.

[Claim 3] The nonaqueous secondary battery according to claim 1 or 2 characterized by containing graphite carbon in negative electrode active material.

[Claim 4] Claim 1 to which the polymer obtained by polymerizing the monomers containing an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer is characterized by being contained in at least one of a plus terminal, the negative electrode, and the nonaqueous electrolyte - a nonaqueous secondary battery given in any 1 clause of three.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is high capacity and relates to the nonaqueous secondary battery which the blister resulting from the generation of gas is controlled, and has good low-temperature characteristics.

[0002]

[Description of the Prior Art] Some are remarkable in development of the battery used as the source of a drive with development of an electronic portable device in recent years. The rechargeable lithium-ion battery

attracts attention also in it especially from the thing for which it has high energy density. The rechargeable lithium-ion battery generally known now, To negative electrode active material, reversibly [a carbon material an amorphous alloy, an amorphous metal oxide, etc.] [the substance in which lithium occlusion discharge is possible] When a lithium ion moves between two poles to positive active material using the lithium multiple oxide containing transition metals, such as Cobalt, nickel, and manganese, it has the mechanism in which charge and discharge are performed. Since the active material used for two poles has high energy density, the miniaturization of a battery and the weight saving of it become possible. For this reason, many rechargeable lithium-ion batteries to portable devices with which a miniaturization and a weight saving are desired, such as a camcorder/movie or a cellular phone, are used increasingly. In particular, since a square-shaped battery has the high space efficiency to a battery container etc. compared with a cylindrical battery, demand has been extended quickly in recent years.

[0003] However, in this square-shaped battery, when saved especially at high temperature for a long period of time, the blister of the armor can by gas occurring inside a battery poses a problem these days. Especially, although thickness of the metal used for the armor can was made thin for the miniaturization and the weight saving, or intensity is weak, when aluminum which is a lightweight metal is used for an armor can, this problem has appeared more notably. Although such improvement technology is conventionally proposed by JP,H9-270270,A, JP,H11-250932,A, JP,2000-260400,A, JP,2000-277146,A, etc., the present condition is that the result satisfying yet enough is not obtained.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is high capacity and aims at offering the nonaqueous electrolyte secondary battery which the blister resulting from the generation of gas is controlled, and has good low-temperature characteristics.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. pays his attention to the nitrogen gas adsorption BET specific surface area of the kind of electrolytic solution solvent and a mixed volume ratio, and positive active material, in order to solve said technical problem. When it is in the specific range which mixes three or more kinds of electrolytic solution solvents, is one of specific ranges with the mixed volume ratio of an electrolytic solution solvent as a result of repeating research wholeheartedly, and has the nitrogen gas adsorption BET specific surface area of positive active material, [high capacity] It finds out that the nonaqueous secondary battery where the blister resulting from the generation of gas was controlled and which was excellent in low-temperature characteristics can be obtained, and came to complete this invention.

[0006] Namely, this invention is set to the nonaqueous secondary battery which is characterized by providing the following and which consisted of nonaqueous electrolyte. As a solvent component of nonaqueous electrolyte, three sorts, ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and diethyl carbonate, are included at least. The nonaqueous secondary battery with which ethylene carbonate is characterized by containing less than more than 25vol%60vol% and diethyl carbonate for less than more than 25vol%40vol% and ethyl methyl carbonate with the volume ratio not more than more than 10vol%40vol% into the solvent of nonaqueous electrolyte. (A) The plus terminal where a specific surface area consists of positive active material more than 0.3m²/g (B) The negative electrode which consists of negative electrode active material (C) An electrolyte and a nonaqueous solvent

[0007] As a solvent component of nonaqueous electrolyte, it is still more desirable that propylene carbonate is contained with the volume ratio not more than 10vol% in all the solvents of nonaqueous electrolyte. Furthermore, it is desirable that graphite carbon is contained in negative electrode active material. Moreover, it is desirable that the polymer obtained by polymerizing the monomers containing an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer is contained in at least one of a plus terminal, the negative electrode, and the nonaqueous electrolyte.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail hereafter. In this invention, although all the well-known things that can emit [occlusion and] a lithium ion can be electrochemically used for positive active material, the material having contained lithium is desirable especially. For example, lithium composite metal oxide LiX M YNZ O_2 ([M]) [at least one sort of metal chosen from Co of a transition metal element, nickel, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Cu and Zr and N] aluminum, In, Sn, B, Mg, Si, germanium, Ga, Y, La, Ce, It is desirable that it is at least one sort of metal chosen from Pr, Nd, and Sm, $0 < X \leq 1.1$, $0.5 \leq Y \leq 1.0$, and $0 \leq Z \leq 0.1$, and further General formula LiX CoY NZ O_2 ([N]) At least one sort of metal chosen from aluminum, In, Sn, B, Mg, Si, germanium, Ga, Y, La, Ce, Pr, Nd, and Sm, $0 < X \leq 1.1$, $0.5 \leq Y \leq 1.0$, and the Cobalt acid lithium that have $0 \leq Z \leq 0.1$ are more desirable.

[0009] In this invention, it is required to use the plus terminal where a specific surface area consists of positive active material more than 0.3m²/g. When the specific surface area of positive active material is under 0.3m²/g, the output characteristic in low temperature gets worse, and it becomes less practical. A specific surface area expresses the BET specific surface area measured using SA3100 by a coal tar company using nitrogen gas. As a positive electrode current collector, metallic foils, such as aluminum, titanium, and stainless steel, an expanded metal, a perforated metal, a foaming metal, carbon crossing, carbon paper, etc. are used.

[0010] Although all the well-known things that can emit [occlusion and] a lithium ion can be electrochemically used as negative electrode active material, carbon, such as graphite powder, mesophase carbon fiber, and a mesophase microsphere, and metal, an alloy, an oxide, nitride, etc. are used preferably, for example. When graphite carbon with big specific gravity is especially included in negative electrode active material, the active material pack density within a battery can be raised, and since high-capacity-izing is possible, it is desirable. As a negative electrode collector, metallic foils, such as copper, nickel, and stainless steel, an expanded metal, a perforated metal, a foaming metal, carbon crossing, carbon paper, etc. are used.

[0011] Any well-known thing can be used for the electrolyte of a nonaqueous electrolyte, for example, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB(C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, etc. are mentioned to it. As a solvent of a nonaqueous electrolyte, the mixture of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and diethyl carbonate is used. Furthermore, it is desirable to add propylene carbonate to this mixture. Ethylene carbonate in the solvent of nonaqueous electrolyte Less than more than 25vol%40vol% Less than more than 25vol%35vol% and ethyl methyl carbonate preferably Less than more than 25vol%60vol% desirable -- less than more than 30vol%55vol% and diethyl carbonate -- less than more than 10vol%40vol% -- desirable -- less than more than 15vol%35vol% -- it is contained.

[0012] When content exceeds 40vol%, the ionic conductivity in the low temperature of an electrolytic solution becomes small, and low-temperature characteristics become respectively practical [ethylene carbonate and

diethyl carbonate in the solvent of nonaqueous electrolyte] less. When the ionic conductivity in the low temperature of an electrolytic solution becomes it small that the content of ethyl methyl carbonate in the solvent of nonaqueous electrolyte is less than [25vol%], low-temperature characteristics become less practical and content exceeds 60vol%, the generation of gas in high temperature preservation etc. is large, and it becomes impossible to control a blister. The electrical property in the time of high temperature etc. worsens that the content of ethylene carbonate is [the content of diethyl carbonate in less than / 25vol% / or the solvent component of nonaqueous electrolyte] less than [10vol%], and it becomes less practical.

[0013] If it is contained [propylene carbonate] at a rate not more than 10vol% as a volume ratio in all the solvents, since the ionic conductivity in the low temperature of an electrolytic solution will become large and low-temperature characteristics will become still better further as a solvent component of the above-mentioned nonaqueous electrolyte, it is desirable. more -- desirable -- more than 1vol%10vol% -- it is 5 - 10vol% most preferably. However, if the content of propylene carbonate exceeds 10vol% in all the solvents, the yield of gas will increase easily at the time of high temperature preservation etc., and the blister of a battery container will occur.

[0014] Solvents other than the above can be contained in the solvent component of nonaqueous electrolyte. Restriction in particular does not have such a solvent and any well-known thing can be used for it. As such a solvent, for example Dimethyl carbonate, gamma-butyl lactone, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, the 4-methyl 1, 3-dioxolane, diethylether, a sulfolane, a methyl sulfolane, acetonitrile, propionitrile, etc. can be mentioned. such a solvent -- a kind -- or two or more sorts may be contained.

[0015] The separator for short circuit prevention of a plus terminal and the negative electrode can be formed. Although the fine porosity film of polyolefin resin, such as polyethylene and polypropylene, is usually used as this separator Resin, such as cellulose, aromatic polyamide, a fluororesin, and polyolefine, Or the nonwoven fabric which consists of at least one sort or these mixtures of inorganic substances, such as alumina and silica, The film of structure, such as paper making and a porous film, and a solid electrolyte etc. may be which form, and the permeability of ion is high and should just have the function to isolate a plus terminal and the negative electrode electrically.

[0016] In this invention, although the battery form in particular of a secondary battery is not limited but it can apply to any forms, such as cylindrical, a square shape, a thin square shape, a card shape, a coin type, and a sheet type, a square shape, a thin square shape, a card shape, a coin type, and a sheet type form are more effective. Furthermore, the laminate film which joined the layer of metallic foils, such as aluminum, and the layer of the polymer sheet with adhesives is set on the sheet type-shaped battery used for the exterior object. It is desirable from a viewpoint of liquid spill prevention that the polymer which can swell an electrolytic solution is included in at least one of a plus terminal, the negative electrode, and the nonaqueous electrolyte.

[0017] The gay or copolymer obtained by polymerizing the monomers which contain an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer as shown below as polymer which can swell an electrolytic solution, for example is chosen.

1. Acrylic Ester Methyl Acrylate, Ethyl Acrylate, Acrylic Acid Propyl, Acrylic acid isopropyl, acrylic acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic acid n-amyl, acrylic acid isoamyl, and acrylic acid n-hexyl, Acrylic acid 2-ethylhexyl etc.

[0018] 2. Methacrylic Ester Methyl Methacrylate, Ethyl Methacrylate, METAKU Lil acid propyl, methacrylic acid isopropyl, methacrylic acid n-butyl, methacrylic acid isobutyl, methacrylic Acid n-amyl, methacrylic acid isoamyl, methacrylic acid n-hexyl, methacrylic acid 2-ethylhexyl, etc.

[0019] 3. Crotonic acid ester crotonic acid methyl, ethyl crotonate, crotonic acid propyl, crotonic acid butyl, crotonic acid isobutyl, crotonic acid n-amyl, crotonic acid isoamyl, crotonic acid n-hexyl, crotonic acid 2-ethylhexyl, etc.

[0020] 4. In addition, alkoxy group content methacrylic ester, such as amino group content methacrylic ester, such as dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl methacrylate, and methoxy polyethylene glycol monomethacrylate etc. the inside of polymer -- monomer components other than the above -- 50wt% - - ***** rare ***** is also good.

[0021] [ethyl acrylate / the polymer made into the subject] as an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer the inside of said monomer -- ethyl acrylate -- as solid content -- more than 80wt% -- when obtained, it is especially desirable from a viewpoint which it swells well, and the performance of the obtained battery does not fall an electrolytic solution, but can maintain good liquid spill resistance especially. Moreover, the polymer obtained by polymerizing the monomers containing said ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer may have the structure of cross linkage. For example, the structure of cross linkage can add the radical polymerization nature monomer which has the functional group which gives the self-structure of cross linkage to said ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer, and can be made to form it by making a bridge construct during a polymerization or after a polymerization.

[0022] As a concrete example of the monomer which gives the structure of cross linkage An epoxy group content monomer, for example, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, Allyl glycidyl ether, methyl glycidyl acrylate, methyl glycidyl methacrylate, A methylol group content monomer, for example, N-MECHIRORU acrylamide, N-methylolmethacrylamide, dimethylol acrylamide, dimethylol methacrylamide, etc., An alkoxy methyl group content monomer, for example, N-methoxymethyl acrylamide, Hydroxyl content monomers, such as N-methoxymethyl methacrylamide, N-butoxy methylacrylamide, and N-butoxy methyl methacrylamide, and a silyl machine content monomer, for example, acrylic silane etc., are mentioned.

[0023] 0.1 - 5wt% of the appending rate of the monomer which gives the structure of cross linkage is desirable to said ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer, and is more desirable. [0.5 - 3wt% of] 0. Less than [1wt%] is not enough as the structure of cross linkage, and there are few differences of a cycle characteristic compared with the thing whose cross linking agent is not added. When exceeding 5wt%, and the degree of swelling of the polymer obtained by polymerizing the monomers containing an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer falls, sufficient liquid spill resistance is no longer acquired.

[0024] In order to make a plus terminal or the negative electrode contain this polymer, the latex obtained by carrying out emulsion polymerization of the monomers containing an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer is applied on an electrode, or methods, such as using as a binder at the time of electrode creation, are mentioned. When making an electrolytic solution contain, an electrolytic solution is made to distribute directly the polymer obtained by having polymerized the monomers containing an ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer, and methods, such as pouring in and using an electrolytic solution at the time of battery creation, are mentioned.

[0025] Hereafter, although a work example explains this invention in more detail, the range of this invention is not limited to this.

[0026]

[Work example 1] As a positive electrode material, among [after mixing lithium carbonate, cobalt oxide, and stannic oxide] the atmosphere, it heated at the temperature of 850 degrees C for 8 hours, and $\text{LiCo}_0.99\text{Sn}_0.01\text{O}_2$ were compounded. The nitrogen gas adsorption BET specific surface area of compound $\text{LiCo}_0.99\text{Sn}_0.01\text{O}_2$ was $0.63\text{m}^2/\text{g}$. To this $\text{LiCo}_0.99\text{Sn}_0.01\text{O}_2$ 100 mass part, 2.5 mass parts were mixed with the graphite 3 mass part with a mean particle diameter of 3.3 micrometers as electric conduction material in the non-graphite carbon powder end of 0.04-micrometer mean particle diameter, and it was considered as the compound. Polyvinylidene fluoride was made into slurry by making 3 mass ***** N-methyl pyrrolidone into a dispersion medium to this compound 100 mass part. At this time, the solid content concentration of slurry was 65wt%. The coating and the process of dryness were performed twice in thickness uniform on 20-micrometer-thick aluminum foil, respectively, and the double spread of the slurry was carried out to it. Then, the roll press was performed and the plus terminal was produced. The coverage of the obtained plus terminal was $265\text{g}/\text{m}^2$, and active material bulk density was $2.95\text{g}/\text{cm}^3$.

[0027] Next, churning mixture of natural graphite (mean particle diameter: 21.5 micrometers) and the petroleum pitch (80 degrees C of softening temperatures) was carried out at 300 degrees C among the vacuum by the mass ratio of 1:3 as a negative electrode material for 1 hour. The mixture was dried after performing filtration washing at 100 degrees C for 1 hour using quinoline. Subsequently, 1100 degrees C and 2-hour calcination were performed in the firing furnace of Ar atmosphere, and it was considered as the organic substance burning body covering carbon material. Carboxymethylcellulose to a total of 100 mass parts of 1 mass part for 99 mass parts and acetylene black (made by DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1.4 mass part, [this covering carbon material] making styrene / butadiene latex into solid content - 1.8 mass part -- it mixed, respectively and was considered as slurry by making water into a dispersion medium. At this time, the solid content concentration of slurry was 50wt%. The coating and the process of dryness were performed twice in thickness uniform to 12-micrometer-thick copper foil, respectively, and the double spread of this was carried out to it. Then, the roll press was performed and the negative electrode was produced. The coverage of the obtained negative electrode was $190\text{g}/\text{m}^2$ by both sides, and active material bulk density was $1.34\text{g}/\text{cm}^3$.

[0028] Then, the plus terminal and the negative electrode which were produced as mentioned above were judged in the rectangle (3.8cm x 30cm), and the electrode tab for current collection was welded to each. It wound on both sides of the porosity separator made from polyethylene judged according to this size, and was considered as the coiled form. This coil was inserted in about 0.3mm in thickness, and the size abbreviation 6 mm x30 mm x48 mm battery can made from thin square-shaped aluminum, and after welding an electrode tab to the lid which has a pouring-in mouth, this lid was welded to the battery can.

[0029] About 3.3g of electrolytic solutions (an electrolyte is LiPF_6 [1mol/l.], and a solvent is the mixed liquor of ethylene carbonate:ethyl methyl carbonate:diethyl carbonate =33:50:17 (volume % (vol%))) are poured in from the pouring-in mouth in a lid portion. The pouring-in mouth was welded, the battery can was sealed and the nonaqueous secondary battery was produced. First, 1 cycle eyes are total charge time 8 hours, and electric discharge 0.5C constant current in 4.2V constant voltage after charge 0.3C constant current at 20 degrees C about this battery. It carried out on condition of the discharge final voltage 3.0V, and 4.2V constant voltage performed after charge 0.5C constant current at 20 degrees C, and 2 cycle eye was performed on condition of the discharge final voltage 3.0V by electric discharge 0.5C constant current for

total charge time 5 hours. Service capacity of 2 cycle eye at this time was made into the capacity of this battery. The capacity of this battery was 665mAh. Here, the current value which can discharge the charge quantity of electricity of a full charge state in 1 hour is said in 1C.

[0030] In this invention, 1C performed the following evaluations as 650mA. Next, the blister at the time of high temperature preservation of this battery was measured as follows. 1 cycle eyes are total charge time 8 hours, and electric discharge 0.5C constant current in 4.2V constant voltage after charge 0.3C constant current at 20 degrees C. It carried out on condition of the discharge final voltage 3.0V, and 4.2V constant voltage performed after charge 0.5C constant current at 20 degrees C, and 2 cycle eye was performed on condition of the discharge final voltage 3.0V by electric discharge 0.5C constant current for total charge time 5 hours. Then, 4.2V constant voltage performed 3 cycle eye total charge time after charge 0.5C constant current at 20 degrees C for 5 hours, and the thickness of the battery can was measured 1 hour afterward. 1 hour after saving in 85-degree C oven after that for 24 hours, and taking out to room temperature, the thickness of the battery can was measured. In this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation was 0.18mm.

[0031] The low-temperature characteristics of this battery were measured as follows. 1 cycle eyes are total charge time 8 hours, and electric discharge 0.5C constant current in 4.2V constant voltage after charge 0.3C constant current at 20 degrees C. It carried out on condition of the discharge final voltage 3.0V, and 4.2V constant voltage performed after charge 0.5C constant current at 20 degrees C, and 2 cycle eye was performed on condition of the discharge final voltage 3.0V by electric discharge 1C constant current for total charge time 5 hours. Then, at 20 degrees C, total charge time 5 hours, and electric discharge are 1C constant current in -20 degree C after charge 0.5C constant current and in 4.2V constant voltage, and 3 cycle eye was performed on condition of the discharge final voltage 3.0V.

[0032] The output characteristic in 1C constant current [in / considering the output characteristic in 1C constant current in -20 degree C at this time as (3 service capacity of a cycle eye) / (service capacity of 2 cycle eye) $\times 100$ (%) / -20 degrees C] was measured, and it was considered as the low-temperature characteristics of this battery. The low-temperature characteristics of this battery were 32%. What summarized these results is shown in Table 1.

[0033]

[Work examples 2-16] The nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 1 except using the thing of electrolytic solution solvent composition of Table 1 and 2 about the electrolytic solution of a work example 1. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 1, and, as for work examples 2-10, they show work examples 11-16 in Table 3.

[0034]

[Comparative examples 1-11] The nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 1 except using the thing of electrolytic solution solvent composition of Table 1 and 2 about the electrolytic solution of a work example 1. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 2.

[0035]

[A work example 17, a comparative example 12] About the positive active material of the work example 1, except that a nitrogen gas adsorption BET specific surface area used LiCoO₂ of Table 2, the plus terminal was produced by the same method as a work example 1, and the nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 1 using this plus terminal. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 3.

[0036]

[A work example 18, a comparative example 13] About the positive active material of the work example 2, except that a nitrogen gas adsorption BET specific surface area used LiCoO₂ of Table 2, the plus terminal was produced by the same method as a work example 2, and the nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 2 using this plus terminal. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 3.

[0037]

[A work example 19, a comparative example 14] About the positive active material of the work example 3, except that a nitrogen gas adsorption BET specific surface area used LiCoO₂ of Table 2, the plus terminal was produced by the same method as a work example 3, and the nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 3 using this plus terminal. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 3.

[0038]

[A work example 20, a comparative example 15] About the positive active material of the work example 4, except that a nitrogen gas adsorption BET specific surface area used LiCoO₂ of Table 2, the plus terminal was produced by the same method as a work example 4, and the nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 4 using this plus terminal. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 3.

[0039]

[Work example 21] Except using a total of 100 mass parts which carried out 20 mass part mixture of the graphite powder with a mean particle diameter of 4 micrometers to it about the negative electrode active material of the work example 1 with the fibrous graphite carbon 80 mass part with a mean particle diameter of 18 micrometers The negative electrode was produced by the same method as a work example 1, and the nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 1 using this negative electrode. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 3.

[0040]

[Work example 22] About the negative electrode of a work example 1, to a negative-electrode-active-material 100 mass part, ethyl acrylate 80 mass %, Make into solid content latex containing the polymer which polymerized in composition of methyl methacrylate 20 mass %, and Two mass parts, Except mixing carboxymethylcellulose at a rate of 1.8 mass part by making 1.4 mass part, and styrene / butadiene latex into solid content, and considering it as slurry by making water into a dispersion medium The negative electrode was produced by the same method as a work example 1, and the nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 1 using this negative electrode. The capacity of this battery, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 3.

[0041]

[Work example 23] The nonaqueous secondary battery was produced by the same method as a work example 22 except using the same thing as a work example 13 about the electrolytic solution of a work example 22. In this battery, capacity, the thickness change before and behind 85 degree C and 24-hour preservation, and low-temperature characteristics were measured by the same method as a work example 1. What summarized these results is shown in Table 3.

[0042]

[Table 1]

	正極活物質 比表面積 (m^2/g)	全電解液溶媒における体積割合(vol%)				容量 (mAh)	85°C・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
実施例 1	0.63	33	50	17	0	665	0.18	32
実施例 2	0.63	34	33	33	0	660	0.16	29
実施例 3	0.63	35	40	25	0	667	0.19	30
実施例 4	0.63	30	40	30	0	662	0.18	32
実施例 5	0.63	25	35	40	0	658	0.20	31
実施例 6	0.63	35	25	40	0	655	0.21	28
実施例 7	0.63	40	50	10	0	668	0.25	32
実施例 8	0.63	30	60	10	0	663	0.24	37
実施例 9	0.63	40	25	35	0	654	0.19	30
実施例 10	0.63	25	60	15	0	671	0.27	35

[0043]

[Table 2]

	正極活物質 比表面積 (m^2/g)	全電解液溶液における体積割合 (vol%)				容量 (mAh)	85°C・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチレンメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
比較例 1	0.63	25	25	50	0	653	0.19	17
比較例 2	0.63	40	20	40	0	654	0.22	18
比較例 3	0.63	20	40	40	0	660	0.31	13
比較例 4	0.63	25	65	10	0	658	0.45	28
比較例 5	0.63	45	45	10	0	663	0.41	23
比較例 6	0.63	40	60	0	0	657	0.53	34
比較例 7	0.63	45	25	30	0	657	0.16	9
比較例 8	0.63	20	60	20	0	661	0.49	22
比較例 9	0.63	43	52	5	0	667	0.48	28
比較例 10	0.63	50	30	20	0	659	0.18	12
比較例 11	0.63	22	50	28	0	655	0.24	15

[0044]

[Table 3]

	正極活物質 比表面積 (m^2/g)	全電解液溶媒における体積割合(vol%)				容量 (mAh)	85℃・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
実施例11	0.63	31	48	16	5	661	0.23	41
実施例12	0.63	32	32	31	5	656	0.28	39
実施例13	0.63	30	45	15	10	658	0.27	39
実施例14	0.63	30	30	30	10	652	0.31	40
実施例15	0.63	28	43	14	15	643	0.51	38
実施例16	0.63	29	28	28	15	638	0.48	33
実施例17	0.32	33	50	17	0	673	0.18	30
実施例18	0.32	34	33	33	0	669	0.17	27
実施例19	0.32	35	40	25	0	658	0.23	29
実施例20	0.32	30	40	30	0	663	0.19	26
比較例12	0.28	33	50	17	0	663	0.20	18
比較例13	0.28	34	33	33	0	659	0.17	8
比較例14	0.28	35	40	25	0	668	0.15	7
比較例15	0.28	30	40	30	0	665	0.19	12
実施例21	0.63	33	50	17	0	647	0.23	29
実施例22	0.63	33	50	17	0	660	0.19	31
実施例23	0.63	30	45	15	10	661	0.27	38

[0045]

[Effect of the Invention] The nonaqueous secondary battery of this invention is high capacity, and the blister resulting from the generation of gas is controlled, and it has good low-temperature characteristics.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313419

(P2002-313419A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002.10.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁷ (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-111746(P2001-111746)

(22) 出願日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 兼清 浩司

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 山下 正隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 橋本 知孝

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高容量で、ガス発生に起因する膨れが防止され、かつ、良好な低温特性をもつ非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 (A) 比表面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の正極活物質からなる正極と、(B) 負極活物質からなる負極と、(C) 電解質と非水溶媒とからなる非水電解液とで構成された非水系二次電池において、非水電解液の溶媒成分として、少なくともエチレンカーボネートが25～40 vol %、エチルメチルカーボネートが25～60 vol %及びジエチルカーボネートが10～40 vol %の体積割合で含まれている非水系二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の正極活物質からなる正極と、(B)負極活物質からなる負極と、(C)電解質と非水溶媒とからなる非水電解液とで構成された非水系二次電池において、非水電解液の溶媒成分として、少なくともエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの3種を含み、非水電解液の溶媒中に、エチレンカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下、エチルメチルカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $60\text{ vol}\%$ 以下、ジエチルカーボネートが $10\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 非水電解液の溶媒成分として、更に、プロピレンカーボネートが、非水電解液の溶媒中に $10\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 負極活物質に黒鉛質炭素が含まれていることを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池。

【請求項4】 エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーが、正極、負極及び非水電解液の少なくとも1つに含まれていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量で、ガス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、良好な低温特性をもつ非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子携帯機器の発達に伴ない、その駆動源となる電池の発達には著しいものがある。その中でもリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有することから特に注目を集めている。現在、一般的に知られているリチウムイオン二次電池は、負極活物質には炭素素材、アモルファス合金、アモルファス金属酸化物などの可逆的にリチウム吸蔵放出が可能な物質を、正極活物質にはコバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属を含むリチウム複合酸化物を用い、両極間をリチウムイオンが移動することによって充放電を行う機構を有している。両極に使用される活物質はエネルギー密度が高いため電池の小型化、軽量化が可能となる。このため、リチウムイオン二次電池は、小型化、軽量化が望まれるカメラ一体型VTRあるいは携帯電話等の携帯機器に多く使用されるようになってきている。特に、角型電池は円筒型電池に比べ、電池パックなどのスペース効率が低いいため、近年、需要が急速に伸びている。

【0003】しかしながら、最近の角型電池において、特に高温で長期間保存した場合などに、電池内部で

ガスが発生することによる外装品の膨れが問題となっている。中でも、小型化・軽量化のため、外装品に用いている金属の肉厚を薄くしたり、強度は弱い軽金属であるアルミニウムなどを外装品に用いた場合、この問題がより顕著に現れている。従来、特開平9-2707270号公報、特開平11-250932号公報、特開2000-260400号公報、特開2000-277146号公報などで、これらの改良技術が提案されているが、未だ充分に満足いく結果が得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高容量で、ガス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、良好な低温特性をもつ非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するために、電解液溶媒の種類及び混合体積比と正極活物質の炭素ガス吸着BET比表面積に着目し、鋭意研究を重ねた結果、3種類以上の電解液溶媒を混合し、電解液溶媒の混合体積比がある特定範囲にあり、かつ、正極活物質の炭素ガス吸着BET比表面積がある特定範囲にあるとき、高容量で、ガス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、低温特性に優れた非水系二次電池を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A)比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の正極活物質からなる正極と、(B)負極活物質からなる負極と、(C)電解質と非水溶媒とからなる非水電解液とから構成された非水系二次電池において、非水電解液の溶媒成分として、少なくともエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの3種を含み、非水電解液の溶媒中に、エチレンカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下、エチルメチルカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $60\text{ vol}\%$ 以下、ジエチルカーボネートが $10\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることを特徴とする非水系二次電池である。

【0007】非水電解液の溶媒成分として、更に、プロピレンカーボネートが、非水電解液の全溶媒中に $10\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることが好ましい。さらに、負極活物質に黒鉛質炭素が含まれていることが好ましい。また、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーが、正極、負極及び非水電解液の少なくとも1つに含まれていることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、正極活物質には、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知のもの全てが使用でき

るが、中でも、リチウムを含んだ材料が好ましい。例えば、リチウム複合金属酸化物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (Mは、遷移金属元素のCo、Ni、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Cu、Zrの中から選ばれた少なくとも1種の金属、Nは、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ 、 $0 \leq Z \leq 0.1$)であることが好ましい。さらに、一般式 $\text{Li}_x\text{Cor}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (Nは、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ 、 $0 \leq Z \leq 0.1$)を有するコバルト酸リチウム類がより好ましい。

【0009】本発明において、比表面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の正極物質からなる正極を用いることが必要である。正極物質の比表面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、低温での出力特性が悪化し、実用的でなくなる。比表面積は、窒素ガスを用いたコールター法製のSA3100を使用して測定したBET比表面積を表す。正極集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル、カーボンプラスチック、カーボンペーパー等が用いられる。

【0010】負極物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知のもの全てを使用することができるが、例えば、黒鉛粉末、メソフェーズ炭素繊維、メソフェーズ小粒子等のカーボン及び金属、合金、酸化物、窒化物等が好ましく用いられる。特に、負極物質に比重の大きな黒鉛炭素を含んでいると、電池缶内での活動物質充填密度を上げることができ、高容量化が可能であるためより好ましい。負極集電体としては、銅、ニッケル、ステンレスなどの金属箔、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル、カーボンプラスチック、カーボンペーパー等が用いられる。

【0011】非水系電解液の電解質には、公知のいずれのものでも使用することができ、例えば、 LiCl 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 等が挙げられる。非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの混合物が用いられる。さらに、この混合物にプロピレンカーボネートを加えることが好ましい。非水系電解液の溶媒中に、エチレンカーボネートが25vol%以上40vol%以下、好ましくは25vol%以上35vol%以下、エチルメチルカーボネートが25vol%以上60vol%以下、好ましくは30vol%以上55vol%以下、ジエチルカーボネートが10vol%以上40vol%以下、好ましくは15vol%以上35vol%以下含まれる。

【0012】非水系電解液の溶媒中のエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートは、各々、含有率が40vol%を超えると、電解液の低温でのイオン伝導度が小さくなり低温特性が実用的でなくなる。非水系電解液の溶媒中のエチルメチルカーボネートの含有率が25vol%未満であると、電解液の低温でのイオン伝導度が小さくなって低温特性が実用的でなくなり、含有率が60vol%を超えると、高温保存時でのガス発生が著しく膨れが抑制できなくなる。エチレンカーボネートの含有率が25vol%未満、又は非水系電解液の溶媒成分中のジエチルカーボネートの含有率が10vol%未満であると、高温時での電気特性などが悪くなり、実用的でなくなる。

【0013】上記の非水系電解液の溶媒成分として、更に、プロピレンカーボネートを、全溶媒中に体積割合として10vol%以下の割合で含まれていると、電解液の低温でのイオン伝導度が大きくなり、低温特性がさらに良くなるので好ましい。より好ましくは1vol%以上10vol%、最も好ましくは5~10vol%である。ただし、プロピレンカーボネートの含有率が、全溶媒中で10vol%を超えると、高温保存時などにガスの発生量が多くなり易く、電池容器の膨れが発生する。

【0014】非水系電解液の溶媒成分中に、上記以外の溶媒を含有することができる。このような溶媒は、特に制限はなく、公知のいずれのものでも使用することができる。このような溶媒として、例えば、ジメチルカーボネート、アブチラクトン、1,2-ジメチルエタナ-1,2-ジオキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピロニトリル等を挙げることができる。このような溶媒は、一種又は二種以上含まれていてもよい。

【0015】正極と負極の短絡防止のためのセパレータを設けることができる。このセパレータとしては、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂の微多孔膜が用いられるが、セルロース、芳香族ポリアミド、フッ素樹脂、ポリオレフィン等の樹脂、又はアルミナ、シリカ等の無機物の少なくとも1種もしくはこれらの混合物で構成される不織布、抄紙、多孔膜等の構造体、固体電解質のフィルム等、いずれの形態であってもよく、イオンの透過性が高く、かつ、正極と負極を電氣的に隔離する機能を有するものであればよい。

【0016】本発明において、二次電池の電池形態は特に限定されず、円筒型、角形、薄角型、カード型、コイン型、シート型などいかなる形態にも適用可能であるが、角形、薄角型、カード型、コイン型、シート型の形態がより効果的である。更に、アルミニウム等の金属箔の層とポリマーシートの層を接着剤にて接合したラミネートフィルムを外装体を用いたシート型形状の電池にお

いては、電解液を膨潤させることのできるポリマーを正極、負極及び非水電解液の少なくとも1つに含むことが、漏液防止の観点から好ましい。

【0017】電解液を膨潤させることのできるポリマーとしては、例えば、下記に示すようなエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるホモ又はコポリマーが選ばれる。

1. アクリル酸エステル

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシルなど。

【0018】2. メタクリル酸エステル

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなど。

【0019】3. クロトン酸エステル

クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシルなど。

【0020】4. その他

メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基を含むメタクリル酸エステル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどアルコキシ基を含むメタクリル酸エステルなど。ポリマー中には、上記以外のモノマー成分が50wt%未満含まれていてもよい。

【0021】エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーとして、アクリル酸エステルを主体としたポリマーで、前記モノマー中にアクリル酸エステルが固形分として80wt%以上含まれている場合、電解液を良く膨潤し、得られた電池の性能が低下せず、特に良好な漏液耐性を維持できる観点から、特に好ましい。また、前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーは、架橋構造を有しているもよい。架橋構造は、例えば、前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーに、自己架橋構造を与える官能基を有するラジカル重合性モノマーを加え、重合又は重合後に架橋させることによって形成させることができる。

【0022】架橋構造を与えるモノマーの具体的な例としては、エポキシ基を含むモノマー、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、メチロール基を含むモノ

マー、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、ジメチロールメタクリルアミド等、アルコキシメチル基を含むモノマー、例えば、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等、ヒドロキシル基を含むモノマー、シリル基を含むモノマー、例えば、アクリルシラン等が挙げられる。

10 【0023】架橋構造を与えるモノマーの添加率は、前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーに対して0.1~5wt%が好ましく、0.5~3wt%がより好ましい。0.1wt%未満では架橋構造が十分でなく、架橋剤を未添加のものに比べてサイクル特性の相違が少ない。5wt%を超える場合は、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーの膨潤度が低下することにより、十分な漏液耐性が得られなくなる。

20 【0024】このポリマーを、正極あるいは負極に含有させるには、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を乳化重合することにより得られるラテックスを、電極上に塗布したり電極作成時の結着剤として用いるなどの方法が挙げられる。電解液に含有させる場合には、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られたポリマーを電解液に直接分散させて、電極作成時に電解液を注液して用いるなどの方法が挙げられる。

30 【0025】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0026】

【実施例1】正極材料として炭酸リチウム、酸化コバルト、酸化第二スズを混合後、大気中、850℃の温度で8時間加熱してLiCo_{0.99}Sn_{0.01}O₂を合成した。合成したLiCo_{0.99}Sn_{0.01}O₂の元素分析吸着BET比表面積は0.63m²/gであった。このLiCo_{0.99}Sn_{0.01}O₂100質量部に対して、導電材として平均粒径3.3μmのグラファイト3質量部と平均粒径0.04μmの非黒鉛質炭素粉末2.5質量部を混ぜ合わせ、コンパウンドとした。このコンパウンド100質量部に対して、ポリフッ化ビニリデンを3質量部加え、N-メチルピロリドンを分散媒としてスラリーとした。このとき、スラリーの固形分濃度は65wt%であった。そのスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔上に均一な厚さに塗工、乾燥の工程をそれぞれ2回行って両面塗布した。その後、ロールプレスを行ない正極を作製した。得られた正極の塗布量は2.65g/cm²であり、活物質かさ密度は2.95g/cm³であった。

【0027】次に、負極材料として天然黒鉛(平均粒径:21.5μm)と石油ピッチ(軟化点80℃)を

1:3の質量比で真空中、300℃で1時間攪拌混合した。混合物をキノリンを用いて100℃で1時間戸過洗淨を行った後に乾燥を施した。次いで、Ar雰囲気下の焼成炉内で1100℃、2時間焼成を行ない、有機物焼成体被覆炭素材料とした。この被覆炭素材料を99質量部とアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製）を1質量部の合計100質量部に対してカルボキシメチルセルロースを1、4質量部、スチレン/ブタジエンラテックスを固形分として1、8質量部、それぞれ混合し、水を分散媒としてスラリーとした。このとき、スラリーの固形分濃度は5.0wt%であった。これを厚さ12μmの銅箔に均一厚さに塗工、乾燥の工程をそれぞれ2回行って両面塗布した。その後、ロールプレスを行ない負極を作製した。得られた負極の塗布量は両面で190g/m²であり、活物質かさ密度は1.34g/cm³であった。

【0028】続いて、以上のように作製した正極及び負極を3.8センチ×30センチの長方形に裁断し、それぞれに集電用の電極タブを溶接した。この大きさに合わせて裁断したポリエチレン製多孔質セパレーターを挟んで捲回しコイル状とした。このコイルを厚み約0.3ミリ、大きさ約6ミリ×30ミリ×48ミリの薄角型アルミニウム製電池缶に挿入し、電極タブを注液口を有するふたに溶接した後、このふたを電池缶に溶接した。

【0029】ふた部分にある注液口から電解液（電解質は1モル/リットルのLiPF₆、溶媒はエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジエチルカーボネート＝33：50：17（体積%（vol%））の混合液）を約3.3g注液し、注液口を溶接して電池缶を密閉し、非水系二次電池を作製した。まず、この電池を、1サイクル目は20℃で充電0.3C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこない、2サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。このときの2サイクル目の放電容量をこの電池の容量とした。この電池の容量は、665mAhであった。ここで、1Cとは、フル充電状態の充電電流量を1時間で放電できる電流値をいう。

【0030】本発明では、1Cは650mAとして以下の評価を行なった。次に、この電池の高温保存時の膨れを以下のように測定した。1サイクル目は20℃で充電0.3C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件で行い、2サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。その後、3サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時

間5時間行ない、1時間後に電池缶の厚みを測定した。その後85℃のオープンに24時間保存した後、室温に取り出して1時間後に電池缶の厚みを測定した。この電池において、85℃・24時間保存前後の厚み変化は0.18mmであった。

【0031】この電池の低温特性を以下のように測定した。1サイクル目は20℃で充電0.3C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこない、2サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電1C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。その後、3サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電1.2Cにおいて1C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。

【0032】このときの、-20℃における1C定電流での出力特性を（3サイクル目の放電容量）／（2サイクル目の放電容量）×100（%）として、-20℃における1C定電流での出力特性を測定して、この電池の低温特性とした。この電池の低温特性は32%であった。これらの結果をまとめたものを表1に示す。

【0033】

【実施例2～16】実施例1の電解液について表1及び表2の電解液溶媒組成のものを使用する以外は、実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを、実施例2～10は表1に、実施例11～16を表3に示す。

【0034】

【比較例1～11】実施例1の電解液について表1及び表2の電解液溶媒組成のものを使用する以外は、実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表2に示す。

【0035】

【実施例17、比較例12】実施例1の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiCoO₂を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0036】

【実施例18、比較例13】実施例2の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiCoO₂を使用する以外は、実施例2と同様の方法で正極を作

製し、この正極を用いて実施例2と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0037】

【実施例19、比較例14】実施例3の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiC₆O₂を使用する以外は、実施例3と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例3と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0038】

【実施例20、比較例15】実施例4の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiC₆O₂を使用する以外は、実施例4と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例4と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0039】

【実施例21】実施例1の負極活物質について、平均粒径1.8μmの繊維状グラファイトカーボン80質量部とそれに対して平均粒径4μmの黒鉛粉末を20質量部混合した合計100質量部を使用する以外は、実施例1と*

*同様の方法で負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0040】

【実施例22】実施例1の負極について、負極活物質100質量部に対して、アクリル酸エチル80質量%、メタクリル酸メチル20質量%の組成で重合したポリマーを含むラテックスを固形分として2質量部、カルボキシメチルセルロースを1.4質量部、スチレン/ブタジエンラテックスを固形分として1.8質量部の割合で混合し、水を分散媒としてスラリーとする以外は、実施例1と同様の方法で負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0041】

【実施例23】実施例22の電解液について、実施例13と同様のものを使用する以外は、実施例22と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0042】

【表1】

	正極活物質 比表面積 (m ² /g)	全電解液油媒における体積割合(vol%)				容量 (mAh)	85℃・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
実施例1	0.63	33	50	17	0	665	0.18	32
実施例2	0.63	34	33	33	0	660	0.16	29
実施例3	0.63	35	40	25	0	667	0.19	30
実施例4	0.63	30	40	30	0	662	0.18	32
実施例5	0.63	25	35	40	0	658	0.20	31
実施例6	0.63	35	25	40	0	655	0.21	28
実施例7	0.63	40	50	10	0	668	0.25	32
実施例8	0.63	30	60	10	0	663	0.24	37
実施例9	0.63	40	25	35	0	654	0.19	30
実施例10	0.63	25	60	15	0	671	0.27	35

【0043】

※ ※【表2】

11

12

	正極活物質 比表面積 (m^2/g)	全量解凍凍結における体積割合(vol%)				容量 (mAh)	85℃・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PG)			
比較例 1	0.63	25	25	50	0	653	0.19	17
比較例 2	0.63	40	20	40	0	654	0.22	18
比較例 3	0.63	20	40	40	0	660	0.31	13
比較例 4	0.63	25	85	10	0	658	0.45	28
比較例 5	0.63	45	45	10	0	663	0.41	23
比較例 6	0.63	40	80	0	0	657	0.53	34
比較例 7	0.63	45	25	30	0	657	0.16	9
比較例 8	0.63	20	60	20	0	661	0.49	22
比較例 9	0.63	43	52	5	0	667	0.48	28
比較例 10	0.63	50	30	20	0	659	0.18	12
比較例 11	0.63	22	50	28	0	655	0.24	15

【0044】

* * 【表3】

	正極活物質 比表面積 (m ² /g)	全電解液溶液における体積割合(vol%)				容量 (mAh)	85℃・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
実施例11	0.63	31	48	16	5	661	0.23	41
実施例12	0.63	32	32	31	5	656	0.28	39
実施例13	0.63	30	45	15	10	658	0.27	39
実施例14	0.63	30	30	30	10	652	0.31	40
実施例15	0.63	28	43	14	15	643	0.51	38
実施例16	0.63	29	28	28	15	638	0.48	33
実施例17	0.32	33	50	17	0	673	0.18	30
実施例18	0.32	34	33	33	0	689	0.17	27
実施例19	0.32	35	40	25	0	658	0.23	29
実施例20	0.32	30	40	30	0	663	0.19	26
比較例12	0.28	33	50	17	0	663	0.20	18
比較例13	0.28	34	33	33	0	659	0.17	8
比較例14	0.28	35	40	25	0	668	0.15	7
比較例15	0.28	30	40	30	0	665	0.19	12
実施例21	0.63	33	50	17	0	647	0.23	29
実施例22	0.63	33	50	17	0	660	0.19	31
実施例23	0.63	30	45	15	10	661	0.27	38

【0045】

* ス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、良好な低温特性を有する。

【発明の効果】本発明の非水二次電池は、高容量で、ガ*

フロントページの続き

(72)発明者 脇本 祐二
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ07 AJ12 AK03
 AL01 AL02 AL07 AL11 AM02
 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ08
 DJ09 DJ16 DJ17 HJ07
 5H050 AA06 AA08 AA13 AA15 BA17
 CA07 CA08 CA09 CB01 CB02
 CB08 CB11 DA09 EA23 GA10
 HA07